

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **86114580.3**

⑤① Int. Cl. 4: **B41N 3/08**

㉔ Anmeldetag: **21.10.86**

③① Priorität: **31.10.85 DE 3538703**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.87 Patentblatt 87/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Schell, Loni, Dipl.-Chem.**
Erbacher Strasse 10
D-6238 Hofheim(DE)

⑤④ **Befeuchtungslösung für den Offsetdruck.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine wäßrige Befeuchtungslösung für den Offsetdruckprozeß, die Amino-methylenphosphonsäure und/oder deren Derivate enthält.

Diese Befeuchtungslösung verhindert das Tönen und Störungen durch eingeschleppte Kationen. Sie ist auch bei höheren Temperaturen geruchlos, wirkt korrosionshemmend und ist unkompliziert zusammengesetzt. Sie ist anwendbar im optimalen pH-Bereich von 4,0 bis 5,5.

EP 0 220 662 A1

Befeuchtungslösung für den Offsetdruck

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Befeuchtungslösung für den Offsetdruck zur Verhinderung des Tonens während des Druckvorganges und zur weitgehenden Verminderung von Störungen durch Fremdionen.

Der Offsetdruck ist ein planographisches Druckverfahren. Im allgemeinen geht man bei diesem Verfahren so vor, daß man von einer flachen Platte oder einem Zylinder mit im wesentlichen keinem Oberflächenrelief (daher die Bezeichnung "planographisch") druckt, wobei eine Abhängigkeit von verschiedenen Eigenschaften der Bild- und Nichtbildstellen der Oberfläche zur Druckfähigkeit besteht. In der Lithographie wird das zu reproduzierende Bild auf die Platte durch mehrere Methoden in bekannter Weise derart aufgebracht, daß die Nichtbildstellen hydrophil gemacht werden, während die Bildstellen hydrophob sind. Bei einer häufig durchgeführten Technik wird zu diesem Zweck ein photoempfindlicher Überzug verwendet. Nach dem Belichten des photoempfindlichen Überzugs wird das latente Bild entwickelt, wobei ein Teil des Überzugs von der Platte entfernt wird. Danach wird die Platte mit einer Desensibilisierungslösung behandelt, um die Platte in den Stellen, von denen der photoempfindliche Überzug entfernt worden ist, hydrophil zu machen. Während des tatsächlichen Druckvorgangs wird eine wäßrige Befeuchtungs- bzw. Drucklösung auf die Plattenoberfläche aufgebracht.

Die Befeuchtungslösung hält alle Teile der Oberfläche, die von dem hydrophoben Bild nicht bedeckt sind, feucht.

Die Befeuchtungslösung kann so formuliert werden, daß sie allmählich die Oberfläche der Platte gerade genügend stark anätzt, daß die Linien scharf gehalten werden und daß ein rascher Verschleiß verhindert wird. In einem herkömmlichen System wird die Befeuchtungslösung auf die Platte durch eine oder mehrere Walzen bzw. Rollen aufgebracht. Mindestens eine Druckfarbenwalze, die mit einer Druckfarbe auf Olbasis bedeckt ist, kontaktiert sodann die gesamte Oberfläche der Platte, färbt aber das lithographische Bild nur an den Bildstellen ein, da die hydrophilen Nichtbildstellen die Farbe abstoßen. Für jeden Abdruck, der während eines Laufs gemacht wird, wird daher die lithographische Platte zunächst mit der wäßrigen Befeuchtungslösung befeuchtet bzw. benetzt und sodann mit einer lithographischen Druckfarbe versehen. Alternativ kann man auch die Befeuchtungslösung und mindestens einen Teil der Druckfarbe auf Olbasis auf die Platte gleichzeitig mit einer Walze aufbringen. In jedem Fall wird die Farbe über ein Verreiberwalzensystem gleichmäßig

fein verteilt. Schließlich wird das Druckfarbenbild auf ein Offsetdrucktuch aus Kautschuk oder einem synthetischen Material übertragen, das seinerseits die Farbe auf den Druckträger überträgt.

5 Als Befeuchtungslösung kann man im einfachsten Fall Wasser verwenden. Dies ist jedoch nur ein mäßig geeignetes Mittel, bei dem es leicht zu einer Übertragung von Farbe an nicht für den Druck vorgesehenen Stellen kommt.

10 Seit langem sind Mittel bekannt, die Gummi arabicum, Glycerin und ähnliches zur Hydrophilierung sowie Phosphate und Citrate oder entsprechende Säuren als Puffer enthalten, um einen zum Drucken günstigen pH-Wert zwischen 4,5 und 6 einzustellen. Gummi arabicum ist ein Naturprodukt und daher von schwankender Qualität. Die Befeuchtungslösungen mit Gummi arabicum, die während des Druckens verwendet werden, um die Nichtdruckstellen hydrophil zu halten, neigen dazu, die Druckfarbe zu emulgieren. Eine zu starke Emul-
20 gierung bewirkt aber einen Aufbau eines Wasser-Farbe-Gemisches auf den Farbwalzen, so daß eine gleichmäßige Einfärbung der Platte nicht mehr gewährleistet ist.

25 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Ersatzstoffe für Gummi arabicum für Befeuchtungslösungen zu finden. So ist in der DE-OS 26 25 604 (= US 4 116 896) eine Befeuchtungslösung beschrieben, die erstens mehrwertige Metallkationen, zweitens mindestens etwa 97 Gew.-% Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel aus mindestens einem einwertigen oder mehrwertigen Niedrig-Alkylalkohol oder Glykolether mit einem Molekulargewicht von etwa 170 oder weniger und
30 mindestens etwa 75 Vol.-% Wasser besteht, und drittens 0,001 bis 0,5 Gew.-% einer ausgewählten aktiven Polymerkomponente enthält.

35 Nachteilig ist bei der Verwendung von Polymeren, daß ein Antrocknen zum Kleben oder zur Verschmutzung der Druckmaschine führt, besonders bei Maschinen mit einem Schleuderfeuchtwerk.

In der DP-PS 11 21 632 (= US 3 108 535) wird ein wäßriges Feucht- und Reinigungsmittel für das Offsetdruckverfahren vorgeschlagen, das Polyvinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure oder Mischungen der Komponenten mit Glycerin, gegebenenfalls unter Zusatz von an sich für Befeuchtungslösungen bekannten Substanzen, wie Ammoniumphosphat, Citrate, Carboxymethylcellulose u.a., enthält.
45

50 Der Nachteil solcher Lösungen besteht einerseits in einem unangenehmen Geruch, andererseits in einer teuren Herstellungsprozedur. Die Vinyl- und Polyvinylphosphonsäuren entfalten ihre volle hydrophilierende Wirkung erst bei höheren Tempera-

turen und/oder bei höherer Konzentration als sie bei der Anwendung in einem Wischwasserkonzentrat möglich ist.

In der EP-OS 0 091 601 wird eine Befeuchtungslösung beschrieben, die statt des auch verwendeten Isopropanols wassermischbare oder -lösliche Polymere enthalten, wobei vor allem Celluloseether, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole oder chemisch modifizierte Gummiprodukte eingesetzt werden. Bei solchen Lösungen bestehen die gleichen Mängel wie sie bereits für die Polymeren beschrieben sind.

Die US-PS 4 374 036 beschreibt eine Befeuchtungslösung, die Polyphosphate, wasserlösliche Polyethylenglykole, Carboxymethylcellulose, nichtionische oder anionische Tenside vom Typ Alkylorthophosphat und Alkylpolyphosphat sowie ein Polysiloxan enthalten.

Nachteilig ist, daß Polyphosphate nicht sehr hydrolysestabil sind. Daher muß hier auch im Neutralbereich gearbeitet werden, obgleich sich in der Druckpraxis pH-Werte um 5 als besser erwiesen haben.

Es stellte sich somit die Aufgabe, eine Befeuchtungslösung für den Offsetdruck zu entwickeln, die das Tönen während des Druckprozesses verhindert, durch eingeschleppte Kationen verursachte Störungen verhindert, auch bei höheren Temperaturen geruchlos ist, korrosionshemmend wirkt, in pH-Bereichen verwendbar ist, die für den Druckvorgang optimal sind, und die unkompliziert zusammengesetzt ist.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch eine wäßrige Befeuchtungslösung, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß sie Aminomethylenphosphonsäure, bevorzugt Amino-tris-(methylenphosphonsäure) und/oder Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) und/oder Derivate dieser Säuren enthält.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Aminomethylenphosphonsäuren, wie Amino-tris-(methylenphosphonsäure) oder Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), erneuert sich während des Druckvorgangs die Hydrophilierung der nichtdruckenden Bereiche, so daß bis zum Ende der Druckauflage kein Tönen auftritt. Dieser Effekt ist dadurch möglich, daß die verwendeten monomeren Substanzen schon in der Kälte und in geringer Konzentration wirksam sind. Daher ist es auch möglich, sie in ein Konzentrat einzuarbeiten, das beim Kunden verdünnt wird.

Ein besonderer Vorteil dieser Befeuchtungslösung ist, das diese Substanz ihr gleichzeitig die Eigenschaft verleiht, Störungen, die durch hartes Wasser oder evtl. durch aus Leitungen eingeschleppte Kupferionen hervorgerufen wurden, zu vermeiden. Auch ein gewisser Korrosionsschutz kann erfindungsgemäß erzielt werden.

Ferner ist es möglich, die Befeuchtungslösung als Bestandteil eines Puffersystems zu verwenden und damit die Salzfracht des Wischwassers weiter zu verringern.

Für bestimmte Anwendungszwecke kann man die für Befeuchtungslösungen üblichen Zusätze, wie Glykole, Alkohole, Netzmittel, Entschäumer, Puffersubstanzen und gegebenenfalls Verdickungsmittel sowie Korrosionsinhibitoren zufügen, mit denen ein synergistischer Effekt erreicht werden kann.

Die Konzentration der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 10 Gew.-%; es ist jedoch auch in manchen Fällen möglich, Konzentrationen bis hinab zu 0,001 Gew.-% einzusetzen. Der pH-Wert der Befeuchtungslösung wird dabei zwischen 4,0 und 7,0, bevorzugt jedoch auf 4,0 bis 5,5, eingestellt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele im Vergleich zum Stand der Technik beschrieben, ohne daß jedoch Einschränkungen auf die dargestellten Ausführungen bestehen sollen.

Beispiel 1

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumplatte wurde in eine bewegte wäßrige Lösung von 0,5 % Amino-tris-(methylenphosphonsäure) bei Raumtemperatur getaucht, die Platte trocknete an der Luft ab (wie es bei einem Maschinenstillstand geschieht) und wurde dann mit Schutzfarbe mittels feuchter Watte eingefärbt. Die Platte nahm auf der hydrophilen Oberfläche keine Farbe an.

Beispiel 2 (Vergleich)

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumplatte wurde wie in Beispiel 1 behandelt, jedoch mit einer 0,5%igen Lösung von Polyvinylphosphonsäure. Die Platte nahm Farbe an.

Ebenso verhielt sich eine Platte, die nur mit destilliertem Wasser wie oben behandelt wurde.

Beispiel 3

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumplatte wurde 30 min in eine bewegte 2%ige wäßrige Lösung getaucht, die durch Verdünnen aus einem Konzentrat hergestellt wurde, das 5 % Glycerin, 0,4 % Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) und so viel Na_2PO_4 enthält, wie zur Erreichung eines pH-Wertes von 4,4 benötigt wird. Danach wurde die Platte getrocknet (wie es bei einem Maschinenstillstand

geschieht) und dann mit feuchter Watte und Farbe behandelt. Die Platte war einwandfrei hydrophil und nahm keine Farbe an. Die angewandte Lösung enthielt 0,008 % Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure).

Beispiel 4 (Vergleich)

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodierte Aluminiumplatte wurde in eine bewegte 2%ige Lösung aus einem Konzentrat, das 5 % Glycerin enthält und mit H_3PO_4 auf pH 4,4 gestellt wurde, getaucht, nach 30 min herausgenommen und getrocknet, dann mit feuchter Watte und Farbe eingefärbt. Die Platte nahm Farbe an.

Beispiel 5

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodierte Aluminiumfolie wurde mit einer Lösung aus

2,17 Gew.-Teilen Naphthochinon(1,2)-diazid(2)-4-sulfonsäure-4-(α,α -dimethylbenzyl)-phenylester,

1,02 Gew.-Teilen des Veresterungsproduktes aus 1 Mol 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')-methan und 2 Mol Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonsäurechlorid,

0,37 Gew.-Teil Naphthochinon(1,2)-diazid(2)-4-sulfonsäurechlorid,

0,10 Gew.-Teil Kristallviolett und

9,90 Gew.-Teilen Kresol-Formaldehyd-Novolak, Erweichungspunkt 112 bis 118 °C in

43 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran,

35 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und

9 Vol.-Teilen Essigsäurebutylester

beschichtet und getrocknet. Das erhaltene lichtempfindliche Material wurde unter einer photographischen, positiven Vorlage belichtet, die u.a. einen 21-stufigen Stufenkeil mit Dichteinkrementen von 0,15 enthielt. Die Belichtungszeit wurde so gewählt, daß die Stufe 9 voll gedeckt war. Es wurde mit einer 5%igen wäßrigen Natriummetasilikatlösung entwickelt.

Die Platte wurde in eine GTO-Druckmaschine eingespannt. Zwei Gewichtsteile eines Feuchtmittelkonzentrates aus

0,25 Gew.-Teil Polyethylenoxid-Polypropylenoxid

Blockpolymerisat mit 20 % Ethylenoxid

1,0 Gew.-Teil Butyldiglykol

5 8,0 Gew.-Teilen Glycerin

5,0 Gew.-Teilen Amino-tris-(methylenphosphonsäure)

10 6,1 Gew.-Teilen Trinatriumcitrat

0,7 Gew.-Teil Trinatriumphosphat

15 78,95 Gew.-Teilen Wasser

wurden mit 98 Gew.-Teilen Wasser verdünnt und dem Feuchtwerk der Druckmaschine zugeführt. Es wurde mit Druckplatten, die mit Novatit-Schwarz 185 W der Firma Keuffel und Esser eingefärbt waren, 100.000 einwandfreie Drucke erhalten.

Ansprüche

25 1. Befeuchtungslösung für den Offsetdruckprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aminomethylenphosphonsäure und/oder deren Derivate enthält.

30 2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminomethylenphosphonsäure Amino-tris-(methylenphosphonsäure) und/oder Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) verwendet wird.

35 3. Lösung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminomethylenphosphonsäure als Salz oder teilweise als Salz vorliegt.

40 4. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Puffersystem enthält.

5. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem wenigstens ein Biocid und/oder einen Korrosionsinhibitor und/oder Glykole und/oder Alkohole enthält.

45 6. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Konzentrat vorliegt.

50 7. Lösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aminomethylenphosphonsäure im Konzentrat 0,01 bis 100 g/l beträgt und die Aminomethylenphosphonsäurederivate entsprechend dosiert sind.

55 8. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihr pH-Wert 4,0 bis 7,0 beträgt.

9. Lösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert 4,0 bis 5,5 beträgt.



EP 86 11 4580

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US-A-4 013 008 (D. BROWN) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 26; Beispiele 1-4; Ansprüche *	1, 3, 5, 7	B 41 N 3/08
Y		4, 5, 8, 9	
Y	FR-A-2 415 131 (VICKERS LTD.) * Ansprüche; Seite 2, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 26; Beispiele *	4, 5, 8, 9	
A	EP-A-0 034 324 (HOECHST) * Zusammenfassung; Seite 3, Zeilen 15-23 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 155 620 (HOECHST) * Zusammenfassung; Seite 9, Zeile 10 *	1	B 41 N
A	FR-A-2 127 633 (KODAK) * Ansprüche; Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 7 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-12-1986	Prüfer VANHECKE H.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			